

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-353456

(P2004-353456A)

(43) 公開日 平成16年12月16日(2004.12.16)

(51) Int.C1.⁷

F01L 1/18

C10M 101/02

C10M 105/04

C10M 105/36

C10M 105/38

F1

F01L 1/18

N

テーマコード(参考)

3G016

F01L 1/18

M

3J030

C10M 101/02

4H104

C10M 105/04

C10M 105/36

審査請求 有 請求項の数 14 O.L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-148524 (P2003-148524)

(22) 出願日

平成15年5月27日 (2003.5.27)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

100102141

弁理士 的場 基憲

加納 眞

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

馬渕 豊

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

浜田 孝浩

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

最終頁に続く

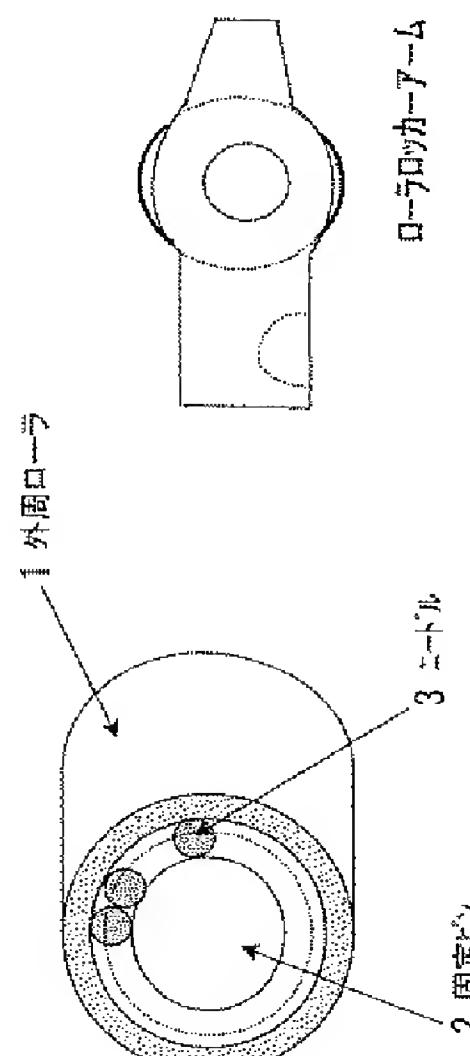
(54) 【発明の名称】低摩擦摺動カム・フォロワの組合せ及びこれに用いる潤滑油組成物

(57) 【要約】

【課題】DLC材料を用いた摺動材料と特定の潤滑油組成物との組合せにより優れた低摩擦特性を示すローラロッカーアームと、このようなローラロッカーアームを含むことによって優れた省燃費効果を発揮する低摩擦摺動カム・フォロワの組合せ、更にはこのような組合せに用いる潤滑油組成物を提供する。

【解決手段】DLC材料をコーティングした固定ピン2と外周ローラ1、場合によってはこれらの間に介在するニードル3を組み込み、必要に応じて外周ローラ1の外周面やニードル3にも同様のDLCコーティングを施したローラロッカーアームとカムとを所定の無灰摩擦調整剤を含有する潤滑油組成物存在下で摺動させる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項1】**

中空円筒状をなし、外周面においてカムと摺動する外周ローラと、該外周ローラの中空部内に収納された固定ピンを備えたローラロッカーアームにおいて、少なくとも固定ピンの表面にダイヤモンドライクカーボン材料がコーティングしてあることを特徴とするローラロッカーアーム。

【請求項2】

上記外周ローラが固定ピンと直接摺動することを特徴とする請求項1に記載のローラロッカーアーム。

【請求項3】

上記外周ローラと固定ピンの間に介在して両者に転がり接触するニードルを備えていることを特徴とする請求項1に記載のローラロッカーアーム。

【請求項4】

上記ダイヤモンドライクカーボン材料の水素含有量が1 at %以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1つの項に記載のローラロッカーアーム。

【請求項5】

上記ダイヤモンドライクカーボン材料が実質的に水素を含有しないアモルファスカーボン系材料であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1つの項に記載のローラロッカーアーム。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか1つの項に記載のローラロッカーアームとカムの組合せであって、脂肪酸エステル系無灰摩擦調整剤及び／又は脂肪族アミン系無灰摩擦調整剤を含有する潤滑油の介在下で摺動することを特徴とする低摩擦摺動カム・フォロアの組合せ。

【請求項7】

外周ローラの表面にダイヤモンドライクカーボン材料がコーティングしてあることを特徴とする請求項6に記載の低摩擦摺動カム・フォロアの組合せ。

【請求項8】

上記ニードルを備え、このニードル表面及び外周ローラ表面の少なくとも一方にダイヤモンドライクカーボン材料がコーティングしてあることを特徴とする請求項6に記載の低摩擦摺動カム・フォロアの組合せ。

【請求項9】

上記カムと、ローラロッカーアームを構成する各部材が鉄基材料からなることを特徴とする請求項6～8のいずれか1つの項に記載の低摩擦摺動カム・フォロアの組合せ。

【請求項10】

ダイヤモンドライクカーボンコーティング面と、摺動相手である鉄基部材のそれぞれの表面粗さがRaで0.1 μm以下であることを特徴とする請求項6～9のいずれか1つの項に記載の低摩擦摺動カム・フォロアの組合せ。

【請求項11】

ダイヤモンドライクカーボン材料の表面硬さが10 kg荷重マイクロビックース硬さでHv1000～3500、コーティング厚さが0.3～2.0 μm、摺動相手である鉄基部材の表面硬さがビックース硬さでHv450～800であることを特徴とする請求項6～10のいずれか1つの項に記載の低摩擦摺動カム・フォロアの組合せ。

【請求項12】

請求項6～11のいずれか1つの項に記載の低摩擦摺動カム・フォロアの組合せに用いられる潤滑油組成物であって、

上記脂肪酸エステル系無灰摩擦調整剤及び／又は脂肪族アミン系無灰摩擦調整剤が炭素数6～30の炭化水素基を有し、組成物全量基準で0.05～3.0%含有されていることを特徴とする潤滑油組成物。

【請求項13】

組成物全量基準で0.1～1.5%のポリブチニルコハク酸イミド及び／又はその誘導体を

含有していることを特徴とする請求項1~2に記載の潤滑油組成物。

【請求項14】

組成物全量基準且つリン元素換算量で、0.1%以下のジチオリン酸亜鉛を含有していることを特徴とする請求項1~2又は13に記載の潤滑油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低摩擦摺動材料に係り、更に詳細には、特定の潤滑油存在下において極めて優れた低摩擦特性を示すダイヤモンドライクカーボン（以下、「DLC」と称する）材料と鉄基材料からなるローラロッカーアーム、このようなローラロッカーアームとカムから成るカム・フォロワの組合せ、更にはDLC材料と鉄基材料からなる摺動面の摩擦特性を大幅に向上させることができる潤滑油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

地球全体の温暖化、オゾン層の破壊など地球規模での環境問題が大きくクローズアップされ、とりわけ地球全体の温暖化に大きな影響があるといわれているCO₂削減については各国でその規制値の決め方をめぐって大きな関心を呼んでいる。

CO₂削減については、自動車の燃費の削減を図ることが大きな課題の1つであり、摺動材料と潤滑油が果たす役割は大きい。

【0003】

摺動材料の役割は、エンジンの摺動部位の中で摩擦摩耗環境が苛酷な部位に対して耐磨耗性に優れ且つ低い摩擦係数を発現することであり、最近では、フォロワ部位であるバルブリフタやリフタシムに対して、種々の硬質薄膜材料の適用やローラニードルベアリングを組み込んだローラロッカーアームの適用が進んできている。

一般にDLC材料は、空気中、潤滑油非存在下における摩擦係数が、TiNやCrNといった耐磨耗性の硬質被膜材料と比べて低いことから低摩擦摺動材料として期待されている。

【0004】

また、潤滑油における省燃費対策としては、▲1▼低粘度化による、流体潤滑領域における粘性抵抗及びエンジン内の攪拌抵抗の低減、▲2▼最適な摩擦調整剤と各種添加剤の配合による、混合及び境界潤滑領域下での摩擦損失の低減、が提言されており、摩擦調整剤としては、MoDTcやMoDTPといった有機モリブデン化合物を中心に多くの研究がなされており、従来の鋼材料から成る摺動面においては、使用開始初期に優れた低摩擦係数を示す有機モリブデン化合物を配合した潤滑油が適用され、効果を上げていた。

【0005】

このようなDLC材料の摩擦特性や、有機モリブデン化合物の摩擦調整剤としての性能については、例えば非特許文献1及び2報告されている。

【0006】

【非特許文献1】

加納、他、日本トライボロジー学会予稿集、1999年5月、p. 11~ 12

【非特許文献2】

加納、他(Kano et al.), ワールド・トライボロジー・コングレス(World Tribology Congress) 2001. 9, Vienna, Proceedings p. 342

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記非特許文献1には、空気中において低摩擦性に優れる一般のDLC材料は、潤滑油存在下においては、その摩擦低減効果が必ずしも大きくなことが報告されており、また、非特許文献2によれば、このような摺動材料に有機モリブデン化合物を含有する潤滑油組成物を適用したとしても摩擦低減効果が十分発揮されないことがあること

もわかつてきた。

【0008】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、所定のDLC材料を用いた摺動材料と特定の潤滑油組成物とを組合わせることによって極めて優れた低摩擦特性を示すローラロッカーアーム及びこのようなローラロッカーアームを含むカム・フォロワの組合せ、さらには従来の鋼材料と有機モリブデン化合物との組合せよりもさらに優れた省燃費効果を発揮する低摩擦摺動カム・フォロワの組合せを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を達成すべく DLC 材料を用いた摺動材料と潤滑油組成物の組合せについて銛意検討を重ねた結果、特定の無灰摩擦調整剤を含有する潤滑油組成物存在下で極めて優れた低摩擦特性を示す DLC 材料と鉄基部材からなるカムとローラロッカーアームとの組合せを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

即ち、本発明のローラロッカーアームは、外周面においてカムと摺動する中空円筒状の外周ローラと、該外周ローラの中空部内に収納された状態で外周ローラの内周面に摺動する固定ピンと、必要に応じて上記外周ローラと固定ピンの間に介在してこれらと転がり接触するニードルを備え、上記各部材の摺動面のうち、少なくとも固定ピンの表面に DLC 材料がコーティングしてあることを特徴とする。

【0011】

また、本発明の低摩擦摺動カム・フォロワの組合せは、上記ローラロッカーアームとカムとの組合せであって、脂肪酸エステル系無灰摩擦調整剤及び／又は脂肪族アミン系無灰摩擦調整剤を含有する潤滑油の介在下で摺動することを特徴とする。

【0012】

更に、本発明の潤滑油組成物は、上記カム・フォロワの組合せに用いられるものであって、上記のように脂肪酸エステル系無灰摩擦調整剤及び／又は脂肪族アミン系無灰摩擦調整剤を含み、これら摩擦調整剤が炭素数6～30の炭化水素基を組成物全量基準で0.05～3.0%含有していることを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について、更に詳細に説明する。なお、本明細書において「%」は、特記しない限り質量百分率を示すものとする。

本発明の低摩擦摺動カム・フォロワ組合せは、図1に示すように、外周ローラ1と、固定ピン2と、さらに必要に応じてニードル3を備えたローラロッカーアームと、該ロッカーアームの上記外周ローラの外周面に摺動するカムとの組合せであって、上記固定ピンは、例えば、JIS G 4805にS U J 2として規定される高炭素クロム軸受鋼に相当する鉄基材料から成る基板に DLC 材料をコーティングしたものであり、外周ローラ及びニードルは、同様の鉄基材料から成るものとし、必要に応じて、これらの外周面に DLC コーティングを施すことができ、外周ローラの内周面はコーティングを施すことなく、鉄基材料面のままですることができる。一方、必要に応じて DLC 材料をコーティングした外周ローラの外周面に摺動するカムは、例えば低合金チルド鋳鉄又は浸炭鋼もしくは調質炭素鋼から成るものであって、これらの部材を脂肪酸エステル系無灰摩擦調整剤及び／又は脂肪族アミン系無灰摩擦調整剤を含有する潤滑油組成物存在下で摺動させることを特徴とし、これにより上記各部材が極めて低摩擦で摺動することになる。

【0014】

ここで、上記DLC材料は、炭素元素を主として構成された非晶質のものであり、炭素同士の結合形態がダイヤモンド構造(S P³結合)とグラファイト結合(S P²結合)の両方から成る。具体的には、炭素元素だけから成るa-C(アモルファスカーボン)、水素を含有するa-C:H(水素アモルファスカーボン)、及びチタン(Ti)やモリブデン

(M_o)等の金属元素を一部に含むM_eCが挙げられるが、本発明においては、上記DLC材料として、大幅な摩擦低減効果を発揮させる観点から、水素含有量が少ないものほど好ましく、水素含有量が原子比で1%以下、さらには水素を含まないa-C系(アモルファスカーボン系)材料を好適に用いることができる。

【0015】

また、上記各部材のDLC材料をコーティングすべき基材面としての表面粗さと、コーティングされたDLC材料に相手部材として摺動する鉄基部材の表面粗さは、いずれも平均粗さRaで、0.1μm以下であることが摺動の安定性の面から好適である。0.1μmを超えると局部的にスカッティングを形成し、摩擦係数の大幅向上となることがある。

更に、コーティングされたDLC材料は、表面硬さが、マイクロビッカース硬さ(10g荷重)でHv1000～3500、コーティング厚さが0.3～2.0μmであることが好ましく、鉄基部材の上記DLC材料との摺動面については、表面硬さが、ビッカース硬さでHv450～800でHRC45～60であることが好ましい。この場合は、700MPa程度の高面圧下の摺動条件においても、膜の耐久性を維持できるので有効である。 DLC材料によるコーティング面の表面硬さ及び厚さが上記範囲から外れると、Hv1000未満、厚さ0.3μm未満では摩滅し、逆にHv3500、厚さ2.0μmを超えると剥離し易くなり、相手部材としての鉄基部材の表面硬さが上記から外れると、Hv450未満では高面圧下で座屈し易くなることがある一方、Hv800を超えても摩擦低減への更なる効果は認められない。

【0016】

次に、本発明に用いる潤滑油組成物について詳細に説明する。

かかる潤滑油組成物は、潤滑油基油に、脂肪酸エステル系無灰摩擦調整剤及び/又は脂肪族アミン系無灰摩擦調整剤を含有させて成り、上述した低摩擦摺動部材、即ちカム・フォロワの組合せに用いられる。

【0017】

ここで、上記潤滑油基油としては特に限定されるものではなく、鉱油、合成油、油脂及びこれらの混合物など、潤滑油組成物の基油として通常使用されるものであれば、種類を問わず使用することができる。

鉱油としては、具体的には、原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分を溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理等の精製処理等を適宜組み合わせて精製したパラフィン系又はナフテン系等の油やノルマルパラフィン等が使用でき、溶剤精製、水素化精製処理したものが一般的であるが、芳香族分をより低減することが可能な高度水素化分解プロセスやGTL Wax(ガス・トワー・リキッド・ワックス)を異性化した手法で製造したもの用いることがより好ましい。

【0018】

合成油としては、具体的には、ポリ- α -オレフィン(例えば、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー、エチレン-プロピレンオリゴマー等)、ポリ- α -オレフィンの水素化物、イソブテンオリゴマー、イソブテンオリゴマーの水素化物、イソパラフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ジエステル(例えば、ジトリデシルグルタレート、ジオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジオクチルセバケート等)、ポリオールエステル(例えば、トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネット、トリメチロールプロパンイソステアリネット等のトリメチロールプロパンエステル；ペンタエリスリトール2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネット等のペンタエリスリトールエステル)、ポリオキシアルキレングリコール、ジアルキルジフェニルエーテル、ポリフェニルエーテル等が挙げられる。中でも、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー等のポリ- α -オレフィン又はその水素化物が好ましい例として挙げられる。

【0019】

本発明の潤滑油組成物における基油は、鉱油系基油又は合成系基油を単独あるいは混合して用いる以外に、2種類以上の鉱油系基油、あるいは2種類以上の合成系基油の混合物で

あっても差し支えない。また、上記混合物における2種類以上の基油の混合比も特に限定されず任意に選ぶことができる。

【0020】

潤滑油基油中の硫黄分について、特に制限はないが、基油全量基準で、0.2%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1%以下、さらには0.05%以下であることが好ましい。特に、水素化精製鉱油や合成系基油の硫黄分は、0.005%以下、あるいは実質的に硫黄分を含有していない(5 ppm以下)ことから、これらを基油として用いることが好ましい。

【0021】

また、潤滑油基油中の芳香含有量についても、特に制限はないが、内燃機関用潤滑油組成物として長期間低摩擦特性を維持するためには、全芳香族含有量が15%以下であることが好ましく、より好ましくは10%以下、さらには5%以下であることが好ましい。即ち、潤滑油基油の全芳香族含有量が15%を超える場合には、酸化安定性が劣るため好ましくない。

なお、ここで言う全芳香族含有量とは、ASTM D2549に規定される方法に準拠して測定される芳香族留分(aromatics fraction)含有量を意味している。

【0022】

潤滑油基油の動粘度にも、特に制限はないが、内燃機関用潤滑油組成物として使用する場合には、100°Cにおける動粘度が $2 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上である。一方、その動粘度は、 $20 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、特に $8 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましい。潤滑油基油の100°Cにおける動粘度が $2 \text{ mm}^2/\text{s}$ 未満である場合には、十分な耐摩耗性が得られない上に蒸発特性が劣る可能性があるため好ましくない。一方、動粘度が $20 \text{ mm}^2/\text{s}$ を超える場合には低摩擦性能を発揮しにくく、低温性能が悪くなる可能性があるため好ましくない。本発明においては、上記基油の中から選ばれる2種以上の基油を任意に混合した混合物等が使用でき、100°Cにおける動粘度が上記の好ましい範囲内に入る限りにおいては、基油単独の動粘度が上記以外のものであっても使用可能である。

【0023】

また、潤滑油基油の粘度指数にも、特別な制限はないが、80以上であることが好ましく、100以上であることがさらに好ましく、特に内燃機関用潤滑油組成物として使用する場合には、120以上であることが好ましい。潤滑油基油の粘度指数を高めることでよりオイル消費が少なく、低温粘度特性、省燃費性能に優れた内燃機関用潤滑油組成物を得ることができる。

【0024】

上記脂肪酸エステル系無灰摩擦調整剤及び/又は脂肪族アミン系無灰摩擦調整剤としては、炭素数6~30、好ましくは炭素数8~24、特に好ましくは炭素数10~20の直鎖状又は分枝状炭化水素基を有する脂肪酸エステル、脂肪酸アミン化合物、及びこれらの任意混合物を挙げることができる。炭素数が6~30の範囲外のときは、摩擦低減効果が十分に得られない可能性がある。

【0025】

炭素数6~30の直鎖状又は分枝状炭化水素基としては、具体的には、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基等のアルキル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基、イコセニル基、ヘンイコセニル基、ドコセニル基、トリコセニル基、テトラ

コセニル基、ペンタコセニル基、ヘキサコセニル基、ヘプタコセニル基、オクタコセニル基、ノナコセニル基、トリアコンテニル基等のアルケニル基などを挙げることができる。なお、上記アルキル基及びアルケニル基には、考えられる全ての直鎖状構造及び分枝状構造が含まれ、また、アルケニル基における二重結合の位置は任意である。

【0026】

また、上記脂肪酸エステルとしては、かかる炭素数6～30の炭化水素基を有する脂肪酸と脂肪族1価アルコール又は脂肪族多価アルコールとのエステルなどを例示でき、具体的には、グリセリンモノオレート、グリセリンジオレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンジオレートなどを特に好ましい例として挙げることができる。

上記脂肪族アミン化合物としては、脂肪族モノアミン又はそのアルキレンオキシド付加物、脂肪族ポリアミン、イミダゾリン化合物等、及びこれらの誘導体等を例示できる。具体的には、ラウリルアミン、ラウリルジエチルアミン、ラウリルジエタノールアミン、ドデシルジプロパノールアミン、パルミチルアミン、ステアリルアミン、ステアリルテトラエチレンペントミン、オレイルアミン、オレイルプロピレンジアミン、オレイルジエタノールアミン、N-ヒドロキシエチルオレイルイミダゾリン等の脂肪族アミン化合物や、これら脂肪族アミン化合物のN、N-ジポリオキシアルキレン-N-アルキル（又はアルケニル）（炭素数6～28）等のアミンアルキレンオキシド付加物、これら脂肪族アミン化合物に炭素数2～30のモノカルボン酸（脂肪酸等）や、シュウ酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の炭素数2～30のポリカルボン酸を作用させて、残存するアミノ基及び／又はイミノ基の一部又は全部を中和したりアミド化した、いわゆる酸変性化合物等が挙げられる。好適な例としては、N、N-ジポリオキシエチレン-N-オレイルアミン等が挙げられる。

【0027】

また、本発明に用いる潤滑油組成物に含まれる脂肪酸エステル系無灰摩擦調整剤及び／又は脂肪族アミン系無灰摩擦調整剤の含有量は、特に制限はないが、組成物全量基準で、0.05～3.0%であることが好ましく、更に好ましくは0.1～2.0%、特に好ましくは0.5～1.4%であることがよい。上記含有量が0.05%未満であると摩擦低減効果が小さくなり易く、3.0%を超えると潤滑油への溶解性や貯蔵安定性が著しく悪化し、沈殿物が発生し易いので、好ましくない。

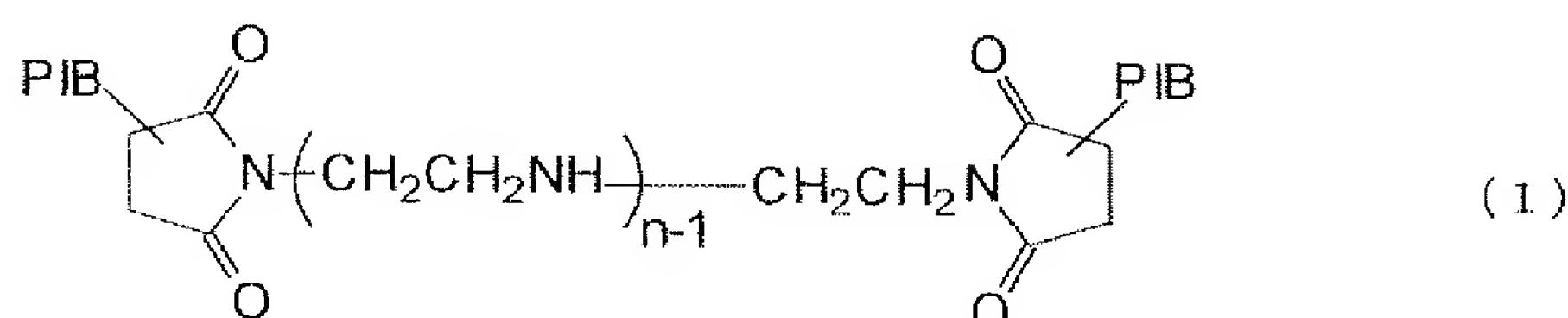
【0028】

一方、本発明に用いる潤滑油組成物は、ポリブテニルコハク酸イミド及び／又はその誘導体を含有することが好適である。

上記ポリブテニルコハク酸イミドとしては、次の一般式（1）及び（2）

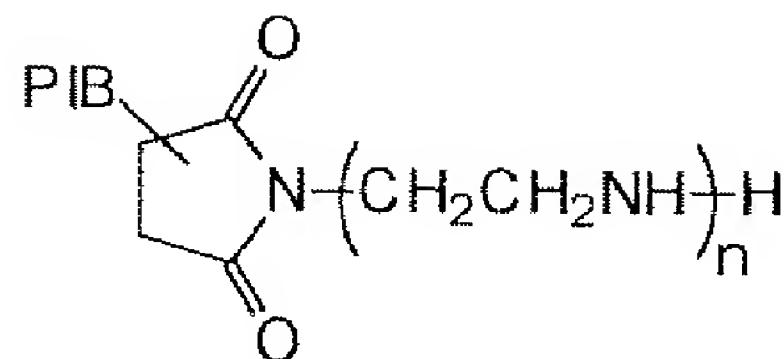
【0029】

【化1】



【0030】

【化2】



で表される化合物が挙げられる。これら一般式におけるP I Bは、ポリブテニル基を示し、高純度イソブテン又は1-ブテンとイソブテンの混合物をフッ化ホウ素系触媒又は塩化アルミニウム系触媒で重合させて得られる数平均分子量が900～3500、望ましくは1000～2000のポリブテンから得られる。上記数平均分子量が900未満の場合は清浄性効果が劣り易く、3500を超える場合は低温流動性に劣り易いため、望ましくない。

また、上記一般式におけるnは、清浄性に優れる点から1～5の整数、より望ましくは2～4の整数であることがよい。更に、上記ポリブテンは、製造過程の触媒に起因して残留する微量のフッ素分や塩素分を吸着法や十分な水洗等の適切な方法により、50 ppm以下、より望ましくは10 ppm以下、特に望ましくは1 ppm以下まで除去してから用いることもよい。

【0031】

更に、上記ポリブテニルコハク酸イミドの製造方法としては、特に限定はないが、例えば、上記ポリブテンの塩素化物又は塩素やフッ素が充分除去されたポリブテンと無水マレイン酸とを100～200°Cで反応させて得られるポリブテニルコハク酸を、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンと反応させることにより得ることができる。

【0032】

一方、上記ポリブテニルコハク酸イミドの誘導体としては、上記般式(1)又は(2)で表される化合物に、ホウ素化合物や含酸素有機化合物を作用させて、残存するアミノ基及び/又はイミノ基の一部又は全部を中和したり、アミド化した、いわゆるホウ素変性又は酸変性化合物を例示できる。その中でもホウ素含有ポリブテニルコハク酸イミド、特にホウ素含有ビスポリブテニルコハク酸イミドが最も好ましいものとして挙げられる。

【0033】

上記ホウ素化合物としては、ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ酸エステル等が挙げられる。具体的には、上記ホウ酸として、オルトホウ酸、メタホウ酸及びテトラホウ酸などが挙げられる。また、上記ホウ酸塩としては、アンモニウム塩等、具体的には、例えばメタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウム等のホウ酸アンモニウムが好適例として挙げられる。また、ホウ酸エステルとしては、ホウ酸と好ましくは炭素数1～6のアルキルアルコールとのエステル、より具体的には例えば、ホウ酸モノメチル、ホウ酸ジメチル、ホウ酸トリメチル、ホウ酸モノエチル、ホウ酸ジエチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸モノプロピル、ホウ酸ジプロピル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸モノブチル、ホウ酸ジブチル、ホウ酸トリブチル等が好適例として挙げられる。なお、ホウ素含有ポリブテニルコハク酸イミドにおけるホウ素含有量Bと窒素含有量Nとの質量比「B/N」は、通常0.1～3であり、好ましくは、0.2～1である。

また、上記含酸素有機化合物としては、具体的には、例えば亜酸、酢酸、グリコール酸、プロピオン酸、乳酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸等の炭素数1～30のモノカルボン酸や、シュウ酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の炭素数2～30のポリカルボン酸並びにこれらの無水物、又はエステル化合物、炭素数2～6のアルキレンオキサイド、ヒドロキシ(ポリ)オキシアルキレン

カーボネート等が挙げられる

[0034]

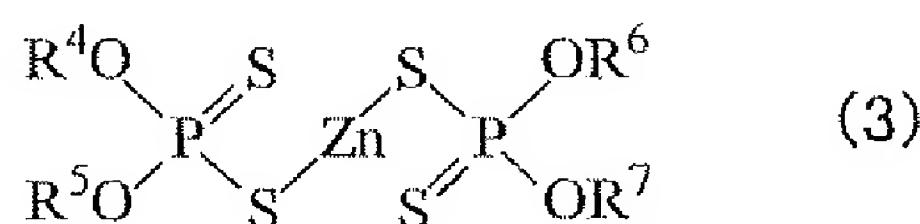
なお、本発明に用いる潤滑油組成物において、ポリブテニルコハク酸イミド及び／又はその誘導体の含有量は特に制限されないが、0.1～15%が望ましく、より望ましくは1.0～12%であることが好ましい。0.1%未満では清浄性効果に乏しくなることがあり、15%を超えると含有量に見合う清浄性効果が得られにくく、抗乳化性が悪化し易い。

【0035】

更にまた、本発明に用いる潤滑油組成物は、次の一般式(3)

[0036]

【化3】



で表されるジチオリン酸亜鉛を含有することが好適である。

上記式(3)中のR⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ別個に炭素数1～24の炭化水素基を示す。これら炭化水素基としては、炭素数1～24の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数3～24の直鎖状又は分枝状のアルケニル基、炭素数5～13のシクロアルキル基又は直鎖状若しくは分枝状のアルキルシクロアルキル基、炭素数6～18のアリール基又は直鎖状若しくは分枝状のアルキルアリール基、炭素数7～19のアリールアルキル基等のいずれかであることが望ましい。また、アルキル基やアルケニル基は、第1級、第2級及び第3級のいずれであってもよい。

[0037]

トリメチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基、エチルジメチルシクロヘプチル基、プロピルメチルシクロヘプチル基、プロピルエチルシクロヘプチル基、ジープロピルシクロヘプチル基、プロピルエチルメチルシクロヘプチル基等のアルキルシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、エチルメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、ブチルフェニル基、プロピルメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、エチルジメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等のアルキルアリール基、ベンジル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、フェネチル基、メチルフェネチル基、ジメチルフェネチル基等のアリールアルキル基、等が例示できる。

なお、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷がとり得る上記炭化水素基には、考えられる全ての直鎖状構造及び分枝状構造をが含まれ、また、アルケニル基の二重結合の位置、アルキル基のシクロアルキル基への結合位置、アルキル基のアリール基への結合位置、及びアリール基のアルキル基への結合位置は任意である。また、上記炭化水素基の中でも、その炭化水素基が、直鎖状又は分柱状の炭素数1～18のアルキル基である場合若しくは炭素数6～18のアリール基、又は直鎖状若しくは分枝状アルキルアリール基である場合が特に好ましい。

【0038】

上記ジチオリン酸亜鉛の好適な具体例としては、例えば、ジイソプロピルジチオリン酸亜鉛、ジイソブチルジチオリン酸亜鉛、ジ-sec-ブチルジチオリン酸亜鉛、ジ-sec-ペンチルジチオリン酸亜鉛、ジ-n-ヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジ-sec-ヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジ-オクチルジチオリン酸亜鉛、ジ-2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジ-n-デシルジチオリン酸亜鉛、ジ-n-ドデシルジチオリン酸亜鉛、ジイソトリデシルジチオリン酸亜鉛、及びこれらの任意の組合せに係る混合物等が挙げられる。

【0039】

また、上記ジチオリン酸亜鉛の含有量は、特に制限されないが、より高い摩擦低減効果を発揮させる観点から、組成物全量基準且つリン元素換算量で、0.1%以下であることが好ましく、また0.06%以下であることがより好ましく、更にはジチオリン酸亜鉛が含有されないことが特に好ましい。ジチオリン酸亜鉛の含有量がリン元素換算量で0.1%を超えると、DLC部材と鉄基部材との摺動面における上記脂肪酸エステル系無灰摩擦調整剤や上記脂肪族アミン系無灰摩擦調整剤の優れた摩擦低減効果が阻害されるおそれがある。

【0040】

上記ジチオリン酸亜鉛の製造方法としては、従来方法を任意に採用することができ、特に制限されないが、具体的には、例えば、上記R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷に対応する炭化水素基を持つアルコール又はフェノールを五二硫化りんと反応させてジチオリン酸とし、これを酸化亜鉛で中和させることにより合成することができる。なお、上記ジチオリン酸亜鉛の構造は、使用する原料アルコールによって異なることは言うまでもない。

本発明においては、上記一般式(3)に包含される2種以上のジチオリン酸亜鉛を任意の割合で混合して使用することもできる。

【0041】

上述のように、本発明の潤滑油組成物は、DLC部材と鉄基材料から成る部材との摺動面に用いた場合に、極めて優れた低摩擦特性を示すものであるが、特に内燃機関用潤滑油組成物として必要な性能を高める目的で、金属系清浄剤、酸化防止剤、粘度指数向上剤、他の無灰摩擦調整剤、他の無灰分散剤、磨耗防止剤若しくは極圧剤、防錆剤、非イオン系界面活性剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、消泡剤等を単独で又は複数種を組合せて配合し、必要な性能を高めることができる。

【0042】

上記金属系清浄剤としては、潤滑油用の金属系清浄剤として通常用いられる任意の化合物が使用できる。例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のスルホネート、フェネート、サリシレートナフテネート等を単独で又は複数種を組合せて使用できる。ここで、上記アルカリ金属としてはナトリウム(Na)やカリウム(K)等、上記アルカリ土類金属としてはカルシウム(Ca)やマグネシウム(Mg)等が例示できる。また、具体的な好適例としては、Ca又はMgのスルフォネート、フェネート及びサリシレートが挙げられる。

なお、これら金属系清浄剤の全塩基価及び添加量は、要求される潤滑油の性能に応じて任意に選択できる。通常、全塩基価は、過塩素酸法で0～500mgKOH/g、望ましくは150～400mgKOH/gであり、その添加量は組成物全量基準で、通常0.1～10%である。

【0043】

また、上記酸化防止剤としては、潤滑油用の酸化防止剤として通常用いられる任意の化合物を使用できる。例えば、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のフェノール系酸化防止剤、フェニル- α -ナフチルアミン、アルキルフェニル- α -ナフチルアミン、アルキルジフェニルアミン等のアミン系酸化防止剤、並びにこれらの任意の組合せに係る混合物等が挙げられる。また、かかる酸化防止剤の添加量は、組成物全量基準で、通常0.01～5%である。

【0044】

更に、上記粘度指数向上剤としては、具体的には、各種メタクリル酸エステルから選ばれる1種又は2種以上のモノマーの共重合体やその水添物等のいわゆる非分散型粘度指数向上剤、及び更に窒素化合物を含む各種メタクリル酸エステルを共重合させたいわゆる分散型粘度指数向上剤等が例示できる。また、他の粘度指数向上剤の具体例としては、非分散型又は分散型エチレン- α -オレフィン共重合体(α -オレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等)及びその水素化物、ポリイソブチレン及びその水添物、スチレン-ジエン水素化共重合体、スチレン-無水マレイン酸エステル共重合体、並びにポリアルキルスチレン等も例示できる。

これら粘度指数向上剤の分子量は、せん断安定性を考慮して選定することが必要である。具体的には、粘度指数向上剤の数平均分子量は、例えば分散型及び非分散型ポリメタクリレートでは5000～1000000、好ましくは100000～800000がよく、ポリイソブチレン又はその水素化物では800～5000、エチレン- α -オレフィン共重合体又はその水素化物では800～300000、好ましくは10000～200000がよい。また、かかる粘度指数向上剤は、単独で又は複数種を任意に組合せて含有させることができるが、通常その含有量は、潤滑油組成物基準で0.1～40.0%であることが望ましい。

【0045】

更にまた、他の無灰摩擦調整剤としては、ホウ酸エステル、高級アルコール、脂肪族エーテル等の無灰摩擦調整剤、ジチオリン酸モリブデン、ジチオカルバミン酸モリブデン、二硫化モリブデン等の金属系摩擦調整剤等が挙げられる。

また、他の無灰分散剤としては、数平均分子量が900～3500のポリブチニル基を有するポリブチニルベンジルアミン、ポリブチニルアミン、数平均分子量が900未満のポリブチニル基を有するポリブチニルコハク酸イミド等及びそれらの誘導体等が挙げられる。

更に、上記磨耗防止剤又は極圧剤としては、ジスルフィド、硫化油脂、硫化オレフィン、炭素数2～20の炭化水素基を1～3個含有するリン酸エステル、チオリン酸エステル、亜リン酸エステル、チオ亜リン酸エステル及びこれらのアミン塩等が挙げられる。

更にまた、上記防錆剤としては、アルキルベンゼンスルホネート、ジノニルナフタレンスルホネート、アルケニルコハク酸エステル、多価アルコールエステル等が挙げられる。

また、上記非イオン系界面活性剤及び抗乳化剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテル等のポリアルキレングリコール系非イオン系界面活性剤等が挙げられる。更に、上記金属不活性化剤としては、イミダゾリン、ピリミジン誘導体、チアジアゾール、ベンゾトリアゾール、チアジアゾール等が挙げられる。

更にまた、上記消泡剤としては、シリコーン、フルオロシリコーン、フルオロアルキルエーテル等が挙げられる。

なお、これら添加剤を本発明の潤滑油組成物に含有させる場合には、その含有量は、組成物全量基準で、他の摩擦調整剤、他の無灰分散剤、磨耗防止剤又は極圧剤、防錆剤、及び抗乳化剤については0.01～5%、金属不活性剤については0.005～1%、消泡剤については0.0005～1%の範囲から適宜選択できる。

【0046】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に具体的に説明するが、本発明は、これら実施例のみに限定されるものではない。

【0047】

(カム・フォロワの作製)

チルド鋳鉄材料からなるカムロブは、量産している4気筒用カムシャフトからカムロブを切り出して、単体試験用のカムロブ素材を作製した。所定形状のカム形状に研磨加工後、表面粗さがRaで0.1以下の仕様のものについては、ラッピングテープを用いた研磨によって所定の表面粗さに仕上げた。

一方、ローラロッカーアームの構成要素である固定ピン、ニードル、外周ローラについては、S U J 2材料からなる近似形状までに加工した素材を熱処理硬化した後、バレル研磨してRaで0.1以下の表面粗さに仕上げた。更に、表面コーティング品については、仕上げた表面上に、P V D又はC V D処理によって、膜厚が所定の厚さになるように各種材料によるコーティングを行った。

これらの構成要素を用いて、ロッカーアーム本体と、外周ローラを通した固定ピンをかしめにより締結したタイプと、外周ローラの内側に13本のニードルを介在させた状態で固定ピンをかしめにより締結したタイプの2種類のローラロッカーアームを作製した(図1参照)。

【0048】

(潤滑油組成物)

基油として鉱油又は、合成油を用い、当該基油に各種摩擦調整剤を始めとする添加剤を配合して表1に示す8種の潤滑油を調製した。

【0049】

【表1】

潤滑油組成物No.		1	2	3	4	5	6	7	8
成	基油	鉱油 ¹⁾	100	100	—	100	100	100	100
成	基油	合成油 ²⁾	—	—	100	—	—	—	—
添	エステル系摩擦調整剤 ³⁾	1.0	1.0	1.0	—	—	1.0	1.0	0.2
添	アミン系摩擦調整剤 ⁴⁾	—	—	—	1.0	—	0.5	—	—
加	無灰系分散剤 ⁵⁾	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
加	ジチオリン酸亜鉛(リシン元素換算) ⁶⁾	0.00	0.047	0.047	0.047	0.094	0.094	0.047	0.094
剤	金属系清浄剤(金属元素換算)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
剤	その他 ⁷⁾	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
成	その他 ⁸⁾	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
性	動粘度(100°C)	mm ² /s	10.3	10.2	10.0	10.2	10.3	10.3	10.3
状	全塩基価(過塩素酸法)	mgKOH/g	6.2	6.2	6.2	6.2	6.5	6.5	6.5
状	全塩基価(塩酸法)	mgKOH/g	4.5	4.5	4.5	4.5	5.2	5.2	5.2

基油成分比：基油全量基準パーセント、添加剤成分比：組成物全量基準パーセント

1) 水素化分解鉱油 100°C動粘度 : 5.0 mm²/s、粘度指數 : 120、芳香族分 : 5.5%

2) 1-デセノオリゴマー水素化物 100°C動粘度 : 3.9 mm²/s、粘度指數 : 124、芳香族分 : 0.0%

3) グリセリドリンモノオレート

4) N,N-ジポリオキシエチレン-N-オレイルアミン

5) ポリブチニルコハク酸イミド(窒素含有量 : 1.2%)

6) ジアルキシジチオリン亜鉛(Zn含有量 : 9.3%、リン含有量 : 8.5%、アルキル基 : 第2級ブチル基または第2級ヘキシル基)

7) カルシウムスルホネート(全塩基価 : 300 mgKOH/g、カルシウム含有量 : 12.0%)

8) カルシウムフイネート(全塩基価 : 255 mgKOH/g、カルシウム含有量 : 9.2%)

9) 粘度指數向上剤、酸化防止剤、防錆剤、抗乳化剤、非イオン系界面活性剤、金属不活性化剤、消泡剤を含む。

【0050】

(摩擦評価試験)

エンジン・カムフォロワーを模擬した単体カムフォロワー試験機を用いて摩擦評価試験を実施した。カムロブとローラロッカームのそれぞれに、表2及び3に示すような種々の仕様の部材を組合せて評価試験に供した。その結果を表3中に併せて示す。

単体カムフォロワー摩擦試験条件 :

* エンジンオイル供給方法 : 滴下給油

* 供給オイル温度 : 80°C

* 最大ヘルツ圧力 : 700 MPa

* カム回転速度 : 600 rpm

* 試験時間 : 60 min

【0051】

【表2】

区分	固定ビン		外周ローラ		二ドーム	
	表面粗さ R _a (μm)	コート材 料	表面硬さ (Hv)	膜厚 (μm)	表面硬さ (Hv)	膜厚 (μm)
実施例	1 0.03	a-C	1.1	1850	無	—
	2 0.10	a-C	2.0	1000	無	—
	3 0.03	a-C	1.4	1750	無	—
	4 0.02	a-C	0.9	2500	無	—
	5 0.02	a-C	0.3	3500	無	—
	6 0.03	a-C:H(1%H)	1.5	1600	無	—
	7 0.02	a-C	0.9	2500	a-C	0.9
	8 0.02	a-C	0.9	2500	a-C	1.5
	9 0.02	a-C	0.8	2650	無	—
	10 0.02	a-C	0.8	2650	a-C	0.9
	11 0.03	a-C	1.4	1750	a-C	0.9
	12 0.03	a-C	1.4	1750	a-C	0.9
	13 0.03	a-C:H(20%H)	1.5	1400	無	—
	14 0.03	a-C	2.1	3550	無	—
	15 0.03	a-C:H(1%H)	0.2	1550	無	—
	16 0.03	a-C	0.8	2650	a-C:H(20%H)	0.2
	17 0.11	a-C	0.3	3500	無	—
比較例	1 0.03	無	—	750	無	—
比較例	2 0.03	無	—	750	0.08	有 0.02 無 — 750

固定ビン、ニードル、外周ローラ材：S U J 2熱処理材（硬さ：Hv 750）

区分	カム表面粗さ Ra (μm)	潤滑油組成物 No.	摩摩擦評価試験結果	
			摩摩擦トルク 低減率 (%)	摩耗状況
実施例	1	0.1	1 30 (対比較例1)	良好
	2	0.1	20 (対比較例1)	良好
	3	0.1	25 (対比較例1)	良好
	4	0.1	15 (対比較例1)	良好
	5	0.1	15 (対比較例1)	良好
	6	0.1	15 (対比較例1)	良好
	7	0.1	40 (対比較例1)	良好
	8	0.1	35 (対比較例1)	良好
	9	0.1	15 (対比較例2)	良好
	10	0.1	25 (対比較例2)	良好
	11	0.1	20 (対比較例2)	良好
	12	0.1	20 (対比較例2)	良好
	13	0.1	5 (対比較例1)	ピン：コーティング摩滅
	14	0.1	5 (対比較例1)	ピン：コーティング剥離
	15	0.1	5 (対比較例1)	ピン：コーティング剥離
	16	0.3	5 (対比較例1)	外周ローラ： コーティング摩滅
	17	0.1	5 (対比較例1)	ピン： コーティングスカッフ
比較例	1	0.1	8 標準	良好
	2	0.1	8 標準	良好

カム材：低合金チルド鋳鉄（硬さ：Hv540）

【0053】

（試験結果）

表2及び表3に示した結果から明らかなように、本発明のローラロッカーアーム及び潤滑油組成物を組合わせた実施例1～8の低摩擦摺動材料カム・フォロワの組合せにおいては、いずれも優れた低い摩擦トルクを示し、比較例1のローラロッカーアームと標準的なエンジン油の組合せに較べて、10～30%以上の摩擦低減効果が得られることが確認された。また、試験後の表面性状にも何ら問題はなく、耐摩耗性においても非常に優れている。

なお、実施例1、3及び5の結果から、ジチオリン酸亜鉛の含有量が少ないほど摩擦低減効果に優れること、また、実施例7及び8の結果から、外周ローラへのa-C（アモルファスカーポン）コーティングの追加によって摩擦低減効果が向上することが判った。

【0054】

また、固定ピンと外周ローラの間にニードルを介在させた実施例9～12においては、一般的なガソリンエンジンに使われているローラロッカーアームと標準的なエンジン油の組合せに係る比較例2に比べて、明らかな摩擦低減効果が認められるとともに、ニードル表面へのa-C系 DLCコーティングの追加によって、更なる摩擦低減が得られていることが確認された。

実施例13～17については、いずれも好適条件を外れているため、本試験条件ではコ一

ティングの剥離又は摩滅が生じている。

【0055】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、DLC材料、望ましくは含有水素量が少ないa-C:H系DLC材料、さらに望ましくは水素を含まないa-C系DLC材料をコーティングした固定ピンと、必要に応じて同様のコーティングを施した外周ローラ、さらにはニードルを組み込んだローラロッカーアームとカムとを、所定の無灰摩擦調整剤を含有する潤滑油組成物存在下で摺動させることとしたため、極めて優れた低摩擦特性を示し、摩擦損失の大幅な低減、即ちエンジンの燃費改善に極めて有効なカム・フォロワの組合せ、及びこれに用いる潤滑油組成物を提供することができる。

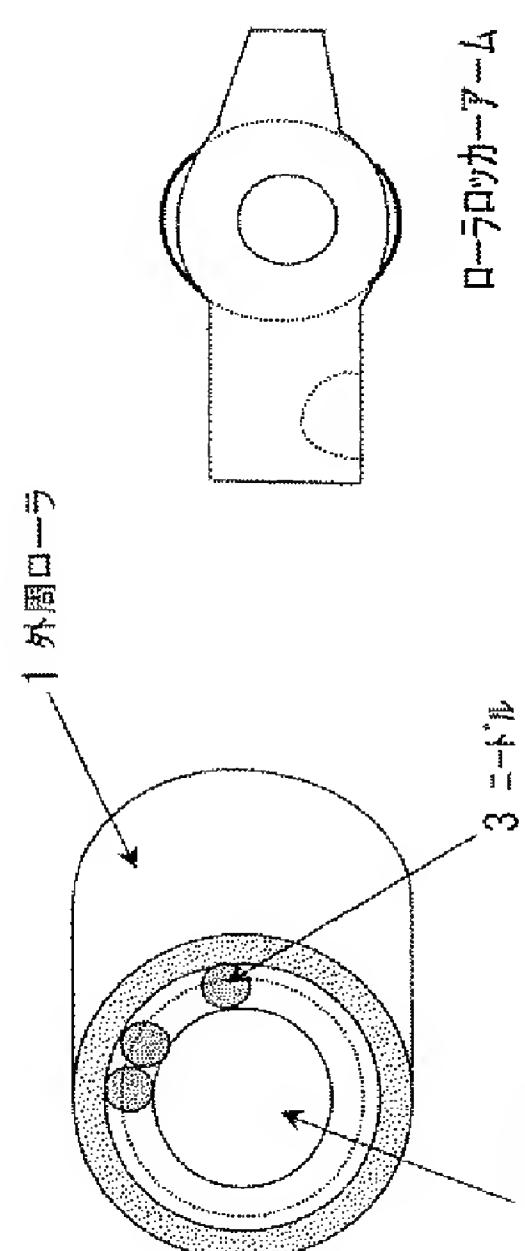
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のローラロッカーアームの構造を示す概略説明図である。

【符号の説明】

- 1 外周ローラ
- 2 固定ピン
- 3 ニードル

【図1】



(51)Int.C1. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 1 O M 129/74	C 1 O M 105/38	
C 1 O M 133/06	C 1 O M 129/74	
C 1 O M 133/56	C 1 O M 133/06	
C 1 O M 137/10	C 1 O M 133/56	
C 1 O M 139/00	C 1 O M 137/10	A
C 1 O M 149/12	C 1 O M 139/00	A
C 1 O M 169/04	C 1 O M 149/12	
F 1 6 H 53/06	C 1 O M 169/04	
// C 1 O N 10:04	F 1 6 H 53/06	
C 1 O N 30:06	C 1 O N 10:04	
C 1 O N 40:25	C 1 O N 30:06	
C 1 O N 60:14	C 1 O N 40:25	
	C 1 O N 60:14	

F ターム(参考) 3G016 AA06 AA19 BA18 BA49 BB17 BB22 CA21 CA22 CA31 EA03
 EA11 EA24 FA18 FA19 FA21 GA02
 3J030 EA22 EB07 EC01 EC07
 4H104 BB34C BE02C BF03C BH07C BJ05C CE19C DA02A EB02 FA02 JA18
 LA03 PA41